

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-229354  
(43)Date of publication of application : 10.09.1996

---

(51)Int.CI. B01D 53/86  
B01D 53/46  
B01D 53/62  
B01J 23/30  
B01J 27/053  
B01J 27/188

---

(21)Application number : 07-319958 (71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 08.12.1995 (72)Inventor : SUGANO SHUICHI  
KAWAGOE HIROSHI  
KATO AKIRA  
ARATO TOSHIAKI  
YAMASHITA HISAO  
AZUHATA SHIGERU  
TAMADA SHIN

---

(30)Priority

Priority number : 06327177 Priority date : 28.12.1994 Priority country : JP

---

**(54) TREATMENT OF ORGANIC HALOGEN COMPOUND WITH CATALYST**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a catalyst having high activity to organic compounds of fluorine or bromine and capable of keeping the activity by including titania and tungsten oxide in a specific atomic ratio and covering the surface of titania with a porous layer of tungsten oxide.

**CONSTITUTION:** The catalyst contains titania and tungsten oxide in the atomic ratio of 20-95mol% Ti and 80-5mol% W and is made by covering at least the surface of titania with the porous layer of tungsten oxide. And the gas flow containing the organic halogen compound is brought into contact with the catalyst in the presence of steam at 200-500° C. Then, the catalyst decomposes the organic halogen compound with high efficiency and the activity of the catalyst is kept for a long time.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 20.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-229354

(43)公開日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/86	ZAB		B 0 1 D 53/36	ZABG
53/46			B 0 1 J 23/30	A
53/62			27/053	A
B 0 1 J 23/30			27/188	A
27/053			B 0 1 D 53/34	1 2 0 A
				審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-319958

(22)出願日 平成7年(1995)12月8日

(31)優先権主張番号 特願平6-327177

(32)優先日 平6(1994)12月28日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 菅野 周一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 川越 博

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 加藤 明

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機ハロゲン化合物の触媒による処理方法

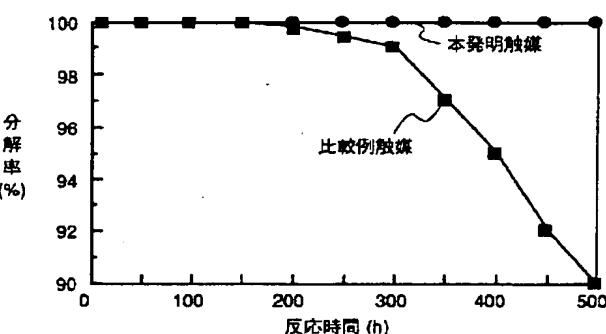
(57)【要約】

【課題】クロロフルオロカーボン類(CFC類), トリクロロエチレン, 臭化メチル, ハロン等の有機ハロゲン化合物を高効率で分解し, かつ触媒活性が高い処理方法を提供する。

【解決手段】有機ハロゲン化合物を含むガス流を、チタニアと酸化タンゲステンを含み、TiとWの原子比が、Tiが2.0 mol%以上9.5 mol%以下、Wが8.0 mol%以下5 mol%以上であり、少なくともチタニアの表面が酸化タンゲステンの多孔質層で覆われている触媒と、200~500°Cの温度で接触させることにより、有機ハロゲン化合物を分解する。

【効果】フッ素、塩素、臭素のいずれを含む有機化合物であっても、高効率で分解することができ、しかも触媒の活性を長時間維持できる。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有機ハロゲン化合物を含むガス流を水蒸気の存在下で触媒と接触させて該有機ハロゲン化合物を分解する方法であつて、前記ガス流をチタニアと酸化タンゲステンを含み、T<sub>i</sub>とWの原子比が、T<sub>i</sub>が20mol%以上95mol%以下、Wが80mol%以下5mol%以上であり、少なくともチタニアの表面が酸化タンゲステンの多孔質層で覆われている触媒と200～500℃の温度で接触させることを特徴とする有機ハロゲン化合物の処理方法。

【請求項2】有機ハロゲン化合物を30vol%を超えない範囲で含有する前記ガス流を、有効量の水蒸気の存在下で前記触媒と接触させることを特徴とする請求項1に記載の有機ハロゲン化合物の処理方法。

【請求項3】前記触媒は、酸化タンゲステンよりなる多孔質層の厚さが1Å以上5mm以下であることを特徴とする請求項1に記載の有機ハロゲン化合物の処理方法。

【請求項4】前記触媒は、T<sub>i</sub>とWの原子比が、T<sub>i</sub>が20mol%以上90mol%以下、Wが80mol%以下10mol%以上であり、T<sub>i</sub>O<sub>2</sub>粒子表面からWを含む溶液を該T<sub>i</sub>O<sub>2</sub>粒子内部に含浸し、焼成して該WをWO<sub>3</sub>に転化する調製方法によって得られた触媒であることを特徴とする請求項1に記載の有機ハロゲン化合物の処理方法。

【請求項5】有機ハロゲン化合物を含むガス流を水蒸気の存在下で分解処理するのに使用される触媒であつて、チタニアと酸化タンゲステンを含み、T<sub>i</sub>とWの原子比が、T<sub>i</sub>が20mol%以上95mol%以下、Wが80mol%以下5mol%以上であり、少なくともチタニアの表面が酸化タンゲステンの多孔質層で覆われていることを特徴とする有機ハロゲン化合物分解触媒。

【請求項6】酸化タンゲステンよりなる多孔質層の厚さが1Å以上5mm以下であることを特徴とする請求項5に記載の有機ハロゲン化合物分解触媒。

【請求項7】T<sub>i</sub>とWの原子比が、T<sub>i</sub>が20mol%以上90mol%以下、Wが80mol%以下10mol%以上であり、T<sub>i</sub>O<sub>2</sub>粒子表面からWを含む溶液を該T<sub>i</sub>O<sub>2</sub>粒子内部に含浸し、焼成して該WをWO<sub>3</sub>に転化する調製方法によって得られた触媒であることを特徴とする請求項5に記載の有機ハロゲン化合物分解触媒。

【請求項8】WO<sub>3</sub>がT<sub>i</sub>O<sub>2</sub>粒の内部に分散していることを特徴とする請求項5に記載の有機ハロゲン化合物分解触媒。

【請求項9】前記T<sub>i</sub>O<sub>2</sub>粒が造粒により得られたものであることを特徴とする請求項8に記載の有機ハロゲン化合物分解触媒。

【請求項10】S, P, Mo, Vの少なくとも一つをT<sub>i</sub>原子に対して0.001～30mol%の範囲で含み、Sを硫酸塩、Pをリン酸塩、MoとVを酸化物の形態で含むことを特徴とする請求項5に記載の有機ハロゲン化合

物分解触媒。

【請求項11】有機ハロゲン化合物の分解処理において使用される触媒の調製方法であつて、T<sub>i</sub>とWを原子比で、T<sub>i</sub>は20mol%以上90mol%以下、Wは80mol%以下10mol%以上含み、T<sub>i</sub>O<sub>2</sub>粒子表面からW成分を含む溶液を該T<sub>i</sub>O<sub>2</sub>粒子内部に含浸し、焼成して該WをWO<sub>3</sub>に転化することによって調製し、チタニアの少なくとも表面を酸化タンゲステンの多孔質層で覆うようにしたことを特徴とする有機ハロゲン化合物分解触媒の調製方法。

【請求項12】W成分を含む溶液を過酸化水素溶液としたことを特徴とする請求項11に記載の有機ハロゲン化合物分解触媒の調製方法。

【請求項13】有機ハロゲン化合物の触媒による分解方法を実施するために使用される処理装置であつて、触媒を充填した反応器と、前記反応器に導入される有機ハロゲン化合物含有ガス流に空気を添加する手段と、前記ガス流と前記触媒とを200～500℃の温度で接触させるための加熱手段と、前記有機ハロゲン化合物を分解するのに有効量の水分を前記ガス流に対して添加する手段と、前記反応器内に充填された触媒に前記ガス流が接触することによって生成した有機ハロゲン化合物分解生成物をアルカリ水溶液で洗浄して該分解生成物中の二酸化炭素の一部とハロゲン水素とを中和するアルカリ洗浄槽とを具備し、前記触媒として、チタニアと酸化タンゲステンを含み、T<sub>i</sub>とWの原子比が、T<sub>i</sub>は20mol%以上95mol%以下、Wは80mol%以下5mol%以上であり、少なくともチタニアの表面が酸化タンゲステンの多孔質層で覆われている触媒を備えたことを特徴とする有機ハロゲン化合物分解処理装置。

【請求項14】前記アルカリ洗浄槽の後段にアルカリ洗浄で中和されなかつた前記分解生成物中の二酸化炭素を吸着する手段を具備したことを特徴とする請求項13に記載の有機ハロゲン化合物分解処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クロロフルオロカーボン類(CFC類、例えばフロン)、トリクロロエチレン、臭化メチル、ハロン等のようにハロゲン化された有機化合物を触媒の働きにより高効率で分解処理する方法に関する。本発明はまた、有機ハロゲン化合物の分解処理において使用される触媒とその調製方法及び分解処理装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】クロロフルオロカーボン、トリクロロエチレン、臭化メチル、ハロン等のようにフッ素、塩素あるいは臭素等のハロゲンを含む有機ハロゲン化合物は、発泡剤、冷媒、消火剤、薰蒸剤等として広く利用されている。しかし、これらの有機ハロゲン化合物はオゾン層の破壊を引き起こし、発癌性物質の生成等、環境に対して

深刻な影響を与える。

【0003】このようなことから、有機ハロゲン化合物を回収し、分解処理する方法が検討されている。有機ハロゲン化合物の分解処理方法としては、触媒を用いる方法、800～900℃のように高温で燃焼する方法及びプラズマを用いる方法等が知られている。しかしながら、このうちで燃焼及びプラズマによる方法は、大量の燃料、電力を使用するためにエネルギー効率が低く、また、生成する腐食性のハロゲンにより炉壁が損傷するという問題がある。特にプラズマ法では、6000℃以上の高温になるためにエネルギーのロスが大きい。これに對して、触媒を用いる方法は、低エネルギーで処理できるため、触媒の活性が高ければ優れた方法である。

【0004】触媒を用いる方法としては、特公平6-59388号公報にチタニアを含む触媒を用いる方法が示されている。そこには、チタニアと酸化タンクス滕を含む触媒及びチタニアと酸化バナジウムを含む触媒等が記載されている。しかし、これらの触媒と接触させる有機ハロゲン化合物は、いかなる炭素一水素結合も持たない炭素原子数1の有機ハロゲン化合物を含むガス流に限っており、実施例でもppmオーダーのCC<sub>14</sub>を処理する場合の実施例しか示していない。チタニアと酸化タンクス滕を含む触媒は、酸化タンクス滕を金属としてTiO<sub>2</sub>の約0.1～20重量%（原子比に換算すると、Tiが9.2mol%以上99.96mol%以下、Wが8mol%以下0.04mol%以上）の濃度で含むことを規定している。

【0005】有機ハロゲン化合物の触媒毒としての影響は、塩素よりもフッ素の方が大きい。従って、塩素のみならずフッ素や臭素等を含む有機ハロゲン化合物に対しても高い活性を有し、しかも活性の持続性がある触媒を見出すことが望まれる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、塩素の有機化合物のみならず、フッ素や臭素の有機化合物に對しても高い活性を有し、活性の持続性がある触媒により有機ハロゲン化合物を分解処理する方法を提供することにある。

【0007】また、かかる触媒の調製方法及び有機ハロゲン化合物の分解処理を実施するために使用される処理装置をも提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の触媒は、チタニアと酸化タンクス滕を含み、TiとWの原子比が、Tiが20mol%以上95mol%以下、Wが80mol%以下5mol%以上であり、少なくともチタニアの表面が酸化タンクス滕の多孔質層で覆われていることを特徴とする。

【0009】チタンとタンクス滕とは、酸化物の混合物あるいは複合酸化物の形態で含有することができる。

酸化タンクス滕は、主にWO<sub>3</sub>の形態で含まれる。

【0010】本発明は、塩素、フッ素、臭素等のハロゲンを含む有機化合物のいずれに対しても高い活性を示すためには、チタンとタンクス滕の含有比率が重要であり、また酸化タンクス滕の多孔質層でチタニアを覆う必要があることを見出したことに基づいている。

【0011】特公平6-59388号公報に示されているチタニアと酸化タンクス滕とからなる触媒は、チタニアの表面に酸化タンクス滕の多孔質層を具備しておらず、従って塩素以外のフッ素、臭素等を含む有機ハロゲン化合物に對して高い活性を示さない。

【0012】本発明の触媒は、酸化タンクス滕の多孔質層がTiO<sub>2</sub>粒子の表面にだけ存在していてもよい、TiO<sub>2</sub>粒子の表面と内部の両方に存在していてもよい。むしろ両方に存在していることが好ましい。酸化タンクス滕よりなる多孔質層の厚さは、1Å以上5mm以下であることが好ましい。酸化タンクス滕多孔質層の厚さが薄すぎるとTiO<sub>2</sub>がハロゲンによって被毒されやすくなり、厚過ぎると触媒の活性が低くなる。

【0013】本発明の触媒は、硫黄、りん、モリブデン、バナジウムから選ばれた少なくとも一つを含むことができる。これにより触媒の耐久性がより一層高まる。これらの元素の含有量は合計量でチタン原子に対して0.001～30mol%の範囲にすべきである。なお、硫黄は硫酸塩、りんはりん酸塩、モリブデンとバナジウムは酸化物として含まれる。

【0014】有機ハロゲン化合物が炭素数1の分子である場合には、TiとWの原子比は、Tiが40mol%以上90mol%以下、Wが60mol%以下10mol%以上であることが好ましい。有機ハロゲン化合物が炭素数2の分子である場合には、分子中に含まれるハロゲン元素の数が多くなるので、TiとWの原子比を、Tiが20mol%以上85mol%以下、Wが80mol%以下15mol%以上として、TiO<sub>2</sub>粒子の表面を覆うWO<sub>3</sub>よりなる多孔質の厚さを厚くすることが好ましい。

【0015】本発明の触媒は、粒状、ペレット状或いはハニカム状等に成形して使用することができる。成形法としては、押出し成形法、打錠成形法、転動造粒法などを適用できる。この場合、触媒の強度を向上させたりあるいは比表面積を増加させる目的で、アルミナセメント、カルシウムナトリウムセメント、他のセラミックスあるいは有機物成分等のバインダーを混合することができる。

【0016】本発明の触媒は、アルミナやシリカ等の粒状担体に含浸等の方法で担持して使用することができる。また、本発明の触媒或いはアルミナやシリカ等の粒状担体に本発明の触媒を担持したものを、セラミックスや金属製のハニカム或いは板にコーティングして使用することもできる。

【0017】本発明の有機ハロゲン化合物分解処理方法

は、有機ハロゲン化合物を含むガス流を水蒸気の存在のもとで200～500℃の温度で前記した触媒と接触させることにある。これにより、有機ハロゲン化合物は、二酸化炭素とハロゲン化水素、或いは一酸化炭素と二酸化炭素とハロゲン化水素に分解される。有機ハロゲン化合物がCFC113であるときには、一酸化炭素と二酸化炭素とハロゲン化水素に分解される。また、有機ハロゲン化合物がCFC11及びCFC12であるときには、二酸化炭素とハロゲン化水素とに分解される。本発明の処理方法によれば、有機ハロゲン化合物の分解生成物に含まれるハロゲンによる触媒の劣化が少なく、触媒は長時間高い活性を維持するようになる。

【0018】有機ハロゲン化合物を含むガス流を触媒と接触させるに当たっては、ガス流中の有機ハロゲン化合物の含有量が30vol%を超えないようにすることが好ましい。ガス流中の有機ハロゲン化合物の濃度が高いと、有機ハロゲン化合物の分解率が低くなり、分解されずに有機ハロゲン化合物がそのまま排出されるおそれが出てくる。ガス流中の有機ハロゲン化合物の下限量は1000ppmを下回らないことが望ましい。有機ハロゲン化合物が1000ppm以下の低濃度であると、有機ハロゲン化合物の分解に必要なエネルギーは小さいもののエネルギーロスが生じる。

【0019】炭素数1の有機ハロゲン化合物を処理する場合には、有機ハロゲン化合物の濃度は特に0.1～30vol%の範囲が好ましく、炭素数2の有機ハロゲン化合物を処理する場合には、有機ハロゲン化合物の濃度は特に0.1～10vol%の範囲が好ましい。有機ハロゲン化合物の濃度を調製するために、有機ハロゲン化合物を回収したならば空気等を加えることが望ましい。

【0020】水蒸気の量は、有機ハロゲン化合物の分解に要する有効量である。例えば炭素数2の有機ハロゲン化合物を分解する場合には、有機ハロゲン化合物に対してモル数で3倍以上の水蒸気をガス流中に存在させることが好ましい。

【0021】本発明による触媒の調製方法としては、Wを含む溶液をTiO<sub>2</sub>粒にしみこませ、焼成してWをWO<sub>3</sub>に転化する含浸方法、或いはTiO<sub>2</sub>粒にWを含む溶液を塗布する方法或いは蒸着による方法等が適用できる。

【0022】含浸法による場合には、一個一個の細かなTiO<sub>2</sub>粒子をWイオンがコートし、かつ均一性が優れる。酸化タンゲステンの量が多いときには、一個一個の細かなTiO<sub>2</sub>粒子を集合させてできたTiO<sub>2</sub>造粒粒子の表面にもWイオンが被覆される。

【0023】含浸法によって触媒を調製する場合には、TiとWの原子比を、Tiが20mol%以上90mol%以下、Wが80mol%以下10mol%以上にすべきである。含浸法による場合には、Tiに対するWの原子百分率が10mol%を超えない限り、TiO<sub>2</sub>粒子の表面がW

の多孔質層によって覆われない。TiO<sub>2</sub>粒子の表面がWO<sub>3</sub>の多孔質層によって覆われないと、TiO<sub>2</sub>粒子の表面露出部分からハロゲンによる被毒が生じ、例えばTiO<sub>2</sub>粒子の露出部にTiOF<sub>2</sub>が生成して触媒の活性が徐々に低下するようになる。

【0024】蒸着法或いは塗布法によって触媒を調製する場合には、Wの原子比が5mol%程度の少量であってもTiO<sub>2</sub>粒子の表面にWO<sub>3</sub>の多孔質層を形成させることができる。

【0025】本発明の触媒調製方法においては、造粒によって得られたTiO<sub>2</sub>粒子を用いて触媒を調製することが望ましい。造粒によって得られた粒子は、原料の粒子を一旦碎いてからプレス等により圧縮成型し、再び破碎して篩いで所望の粒径に選別したものであるので、造粒粒子内部の空孔の大きさがほぼ均一であり、空孔量の調節も容易である。造粒方法としては、転動造粒法が最も好ましい。

【0026】本発明の触媒を調製するためのチタン原料としては、酸化チタンの他に、加熱により酸化チタンを生成する各種の化合物を使用できる。

【0027】チタン酸や硫酸チタン、塩化チタン、有機チタン化合物などのチタン原料に水やアンモニア水或いはアルカリ溶液等を加えて水酸化物の沈殿を生成し、最終的に焼成してチタニアを生成させる方法も有効な方法の一つである。

【0028】タンゲステン原料としては、酸化タンゲステン、タンゲステン酸、パラタンゲステン酸アンモニウム等を用いることができる。リンタンゲステン酸アンモニウムのように、リンとタンゲステンの両者を含有する原料を用いることもできる。本発明の触媒は、触媒中の活性点が酸性であるほど劣化しにくく、従って、触媒中にはSやP等の触媒酸性を強める成分を含むことが望ましい。Sは硫酸イオン等の酸化物イオンの形で存在させる。

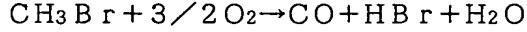
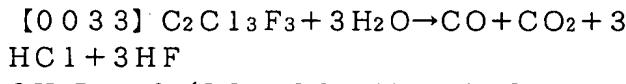
【0029】TiO<sub>2</sub>のみからなる触媒であっても、当初は有機ハロゲン化合物の分解に対して高い活性を有する。しかし、有機ハロゲン化合物がフッ素の有機化合物である場合には、TiOF<sub>2</sub>が生成して触媒から脱離してしまい活性点が減少して活性が徐々に低下する。これに対して酸化タンゲステンはフッ素とはほとんど反応しない。従って、TiO<sub>2</sub>の表面を酸化タンゲステンよりも多孔質層で覆うことにより、TiO<sub>2</sub>のフッ素による被毒を防止することができる。またTiO<sub>2</sub>と酸化タンゲステンWO<sub>3</sub>との界面に、フッ素により劣化しにくい強酸性の新しい活性点が発現する。

【0030】酸化タンゲステンWO<sub>3</sub>は、TiO<sub>2</sub>に比べると比表面積が小さく、酸化タンゲステンのみで触媒を調製することは有効でない。

【0031】本発明の処理の対象とする有機ハロゲン化合物は、有機化合物中にフッ素、塩素、臭素の少なくと

も一種を含有する化合物であり、例えば各種のクロロフルオロカーボン（フロン）、トリクロロエチレン、臭化メチル等である。

【0032】フロン113と臭化メチルを例にとって、本発明の有機ハロゲン化合物分解処理方法の代表的な反応式を示すと下記のようになる。



これらの反応式からも明らかなように、炭素数2の有機ハロゲン化合物の分解反応を実施する場合には、処理するガス中に有機ハロゲン化合物に対しモル数で3倍以上の水蒸気を存在させておく必要がある。

【0034】有機ハロゲン化合物を含むガス流を触媒と接触させる温度すなわち反応温度は200～500℃の範囲であることが好ましい。このために、有機ハロゲン化合物を含むガス流を加熱したり或いは触媒を入れた反応器を加熱することが好ましい。反応温度が500℃を超えると、触媒とフッ素との反応が進行するようになり、触媒の活性が徐々に低下する。炭素数1の有機ハロゲン化合物を処理する場合の反応温度は、250～450℃が特に好ましい。また、炭素数2の有機ハロゲン化合物を処理する場合の反応温度は、300～500℃が特に好ましい。

【0035】有機ハロゲン化合物を含むガス流を触媒と接触させる時間は、非常に短くてよく、約1秒もあれば有機ハロゲン化合物を十分に分解できる。従って、時間あたりの空間速度を、500～100,000／時という広い範囲で変化させることができる。炭素数1の有機ハロゲン化合物を処理する場合の空間速度は、1,000～50,000／時が特に好ましく、炭素数2の有機ハロゲン化合物を処理する場合の空間速度は、500～10,000／時が特に好ましい。

【0036】本発明の処理方法を実施するために使用される反応器は、通常の固定床、移動床或いは流動床型のものでよいが、分解生成ガスとしてHF、HC1等の腐食性のガスが発生するので、これらの腐食性のガスによって損傷しにくい材料で反応器を構成すべきである。

【0037】本発明の処理方法を実施するために使用される処理装置は、前述の反応器の他に、ガス流中の有機ハロゲン化合物の濃度を調製する手段例えばガス流に対して空気を供給する手段、有機ハロゲン化合物を含むガス流と触媒を200～500℃の反応温度で接触するために少なくとも一方を加熱する手段、前記ガス流に対して有機ハロゲン化合物を分解するのに有効量の水分を供給する手段、触媒層を通過したガス流をアルカリ水溶液で洗浄して有機ハロゲン化合物の分解生成物である二酸化炭素の一部とハロゲン水素を中和するアルカリ洗浄槽とを具備する。アルカリ洗浄槽の後段に、有機ハロゲン化合物の分解生成物である一酸化炭素を吸着する手段

を設けることは更に好ましい。

【0038】有機ハロゲン化合物が室温で液状である場合には、予めガス化して触媒層へ導入する。また、触媒を加熱する方法は、電気炉でもよいし、プロパン、灯油、都市ガス等の燃焼ガスに有機ハロゲン化合物ガス、水蒸気を混合して触媒層へ導入しても良い。触媒を充填する反応器の材質としては、インコネル、ハステロイ等の耐食性材料が好ましい。アルカリ洗浄槽の構造としては、アルカリ溶液をスプレーして洗浄するものが効率が高く、結晶析出等による配管の閉塞が起こりにくいので好ましい。アルカリ溶液中に分解生成ガスをバーリングする方法或いは充填塔を用いて洗浄する方法でもよい。

【0039】本発明の分解処理装置は、トラック等に積載して持ち運ぶものであってもよい。持ち運ぶ場所は、例えば廃棄された冷蔵庫や自動車等の回収場所であり、有機ハロゲン化合物を詰めたポンベの貯蔵場所である。

【0040】本発明の処理方法においては、触媒の劣化が殆どないために、触媒の交換操作は不要或いは殆ど不要になる。

【0041】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0042】（実施例1）本実施例では、含浸法によって調製した触媒について、TiとWの比率を変えたり或いは処理対象ガスの種類を変えたりした場合の触媒活性を説明する。

【0043】【実験1】TiとWの原子比が8:2(mol%)である本発明による触媒と、TiとWの原子比が9.5:0.5(mol%)である比較例触媒とを用いて、CFCl<sub>2</sub>よりなる有機ハロゲン化合物の分解処理を行い、触媒活性を比較した。

【0044】本発明の触媒は、直径2～3mmの粒状酸化チタン（堺化学製、CS-224）を粉碎し、篩い分けして0.5～1mmの粒径にした後、120℃で2時間乾燥し、その後、この酸化チタン100gに対してパラタンクスチレン酸アンモニウム82.2gを溶かした過酸化水素水を含浸し、再び120℃で2時間乾燥し、500℃で2時間焼成することによって調製した。

【0045】触媒断面を分析するため、エポキシ樹脂を主成分とする樹脂中に触媒を固定した。触媒の断面を走査型電子顕微鏡（SEM；Scanning Electron Microscopy）で観察したところ、触媒粒子と樹脂との界面に白色層が存在することが確認され、電子プローブマイクロアナライザーによりこの白色層はW成分であることが確認された。白色層の厚さはおよそ10<sup>5</sup>Åであった。この触媒は、分析の結果、TiとWの原子比が8:2(mol%)であり、S成分をTi原子に対して6.9mol%含有していた。S成分は硫酸塩の形態で含まれていることを確認した。

【0046】比較例触媒の調製方法は、酸化チタン100gに対してパラタンゲステン酸アンモニウム17.3gを溶かした過酸化水素水を含浸した点を除いて、本発明触媒の調製方法と全く同じである。比較例触媒は、TiとWの原子比が9.5:0.5(mol%)であり、S成分をTi原子に対して6.9mol%含有していた。S成分は硫酸塩であった。この比較例触媒の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、白色層は確認されなかった。酸化タンゲステンの量が少ないために、チタニア粒子の内部にのみ酸化タンゲステンが存在し、チタニアの表面には酸化タンゲステンが現れない。

【0047】有機ハロゲン化合物CFC12の分解処理実験は、次のようにして行った。まず反応管には内径16mmのインコネル製の反応管を用い、反応管の中央に触媒層を配置し、反応管の内部に外径3mmのインコネル製の熱電対保護管を設けた。そして分解処理中、熱電対で触媒温度を測定した。反応管は電気炉で加熱した。水蒸気量の調整は、所定量の純水をポンプで反応管上部に供給し、蒸発させることで行った。

【0048】処理対象ガスの組成は下記の通りである。

【0049】	
CFC12	3vol%
水蒸気	15vol%
酸素	10~20vol%
窒素	残部

上記組成の処理対象ガスを、反応管へ供給し、触媒層を通過した分解生成ガスをアルカリ水溶液中でバーリングし、アルカリ水溶液を通過したガス中のCFC12濃度をFID(Flame Ionization Detectorの略称)ガスクロマトグラフで分析した。ガスの空間速度は3,000/時とし、反応管内の触媒層温度は440℃とした。有機ハロゲン化合物の分解率は次式で求めた。

【0050】

【数1】

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口の有機ハロゲン化合物}}{\text{供給した有機ハロゲン化合物}} \times 100\%$$

【0051】図1に、本発明触媒と比較例触媒について、500時間の連続試験を行った時の活性の変動を示す。図1の横軸は反応時間とし、縦軸は有機ハロゲン化合物の分解率とした。本発明の触媒は、500時間の連続試験の間、活性の低下が見られなかったが、比較例触媒は200時間以降から活性の低下が見られた。比較例触媒を配置した反応管では、反応管下部の分解生成ガス出口にTiOF<sub>2</sub>の析出が見られた。

【0052】【実験2】この実験では、実験1で調製した本発明触媒について、処理対象ガスを炭素数2のCFC13に変えて触媒活性を調べた。図2に結果を示す。試験条件は、実験1の場合と全く同様である。但し、100時間の連続試験とした。本発明の触媒は、CFC113の分解処理に対しても高い活性を示した。

【0053】【実験3】この実験では、TiとWの原子比を変えて、CFC12の分解処理における触媒活性を調べた。触媒の調製方法は、実験1の場合と全く同じである。CFC12の濃度は6vol%と実験1の時に比べて高くした。その他の試験条件は実施例1の時と同じにした。

【0054】図3は、TiとWの含有比率とCFC12の分解率との関係を示している。分解率は、反応開始2時間後の値である。W含有量が10~80mol%の範囲にある本発明触媒は、いずれも99%以上の高い分解率を示す。国連環境計画(UNEP)では、CFC処理方法として認定されるCFC分解率は99%と云われており、本発明の触媒はその条件を満たしている。

【0055】Wの含有比率を変えることによりWO<sub>3</sub>よりなる多孔質層の厚さも変化する。そこで、図4に、WO<sub>3</sub>多孔質層の厚さと有機ハロゲン化合物の分解率との関係を示した。分解率は、図3と同じく反応開始2時間後の値である。

【0056】【実験4】この実験では、実験1で調製した本発明触媒について、処理対象ガスをCFC11に変えて触媒活性を調べた。処理対象ガスの組成は、CFC11の濃度は3vol%である。試験条件は、20時間の連続試験としたほかは実験1の場合と全く同様である。

【0057】結果を図5に示す。CFC11の分解率は99.9%に達しており、また触媒活性の低下は全く見られなかった。

【0058】【実験5】この実験では、実験1で調製した本発明触媒について、処理対象ガスの濃度を変えて実験を行った。処理対象ガスの成分は、実験1の場合と同じであり、CFC12の濃度を1~10vol%の範囲で変えた。

【0059】図6に、CFC12の濃度と分解率との関係を示す。分解率は、反応開始1時間後の値である。CFC12の分解率は、処理ガス中のCFC12の濃度が高くなるにつれて低下する傾向にある。本発明の触媒は、空間速度が3,000/時の条件では、CFC12の濃度が10vol%を超えない範囲において99%以上の高い分解率を示す。

【0060】【実験6】この実験では、実験1で調製した本発明触媒について、反応温度を440℃と600℃の二通りに変えて触媒活性を調べた。なお、実験は、CFC11とCFC12の二種類についてそれぞれ行った。CFC11とCFC12の濃度はいずれも3vol%とした。そのたの試験条件は実験1の場合と同様である。結果を図7に示す。分解率は、反応開始1時間後の値である。反応温度が440℃のときには100時間の連続試験中、触媒活性の低下は見られなかったが、反応温度が600℃のときには、反応時間の経過と共に触媒活性の低下が見られた。

【0061】(実施例2) 本実施例では、TiO<sub>2</sub>原料

或いはタンゲステン原料を変え、また触媒の調製方法を変えたときの触媒活性を調べた。分解処理は、CFC12について行った。

【0062】実験方法及び処理対象ガスの組成は、実験1のときと同じである。但し、実験は10時間の連続処理とした。

【0063】【実験7】この実験では、 $TiO_2$ 粒を変更したときの触媒活性を調べた。具体的には、直径0.5~1mmの市販の粒状酸化チタン(堺化学製、CS-300)を120℃で2時間乾燥し、この酸化チタン100gに対して、パラタンゲステン酸アンモニウム82.2gを溶かした過酸化水素水を含浸した。含浸後、再び120℃で2時間乾燥し、500℃で2時間焼成して触媒を調製した。この触媒によるCFC12の分解率を図8に示す。実験1のときのように、粒径を小さく且つ揃えた方が分解率は高いが、それほど大きな差はない。

【0064】【実験8】この実験では、造粒してなる $TiO_2$ 粒を用いて触媒を調製した場合について、触媒活性を調べた。

【0065】原料のチタニアは、まず直径2~3mmの粒状酸化チタン(堺化学製、CS-224)を用いて、これを自動乳鉢で0.5mm以下に微粉碎し、120℃で2時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。次に、金型に入れて500kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成型した。なお、圧縮成型の圧力は250~3000kgf/cm<sup>2</sup>が好ましい。この成型品を、粉碎、筛い分けし、0.5~1mmの粒径の酸化チタンを造粒した。得られた $TiO_2$ 粒100gに対して、パラタンゲステン酸アンモニウム82.2gを溶かした過酸化水素水を含浸した。含浸後、再び120℃で2時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この触媒の断面をSEM分析及び電子プローブマイクロアナライザーにより成分分析した結果、 $TiO_2$ 粒の表面にWO<sub>3</sub>の多孔質層が確認された。

【0066】CFC12の分解率と反応時間との関係を図9に示す。造粒によって得られたチタニア粒子を触媒原料に用いたものは、反応時間の経過に伴う分解率のはらつきが比較的少なく、触媒原料として適している。

【0067】【実験9】この実験でも、造粒により得られた $TiO_2$ 粒を用いて触媒を調製した場合の触媒活性を調べた。実験8と造粒方法が異なる。具体的には、直径2~3mmの粒状酸化チタン(堺化学製、CS-224)を自動乳鉢で微粉碎し、120℃で2時間乾燥した。この乾燥酸化チタン粉末100gとパラタンゲステン酸アンモニウム41.1gを、蒸留水を添加しながら、らいかい機を用いて十分に混合した。得られたスラリーを150℃で2時間乾燥後、500℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成型した。成型品を、粉碎、筛い分けして0.5~1mm粒径の酸化チタンに造粒した。得られた酸化チタン粒子100gに対して、パラタンゲステン酸ア

ンモニウム41.1gを溶かした過酸化水素水を含浸した。含浸後、再び120℃で2時間乾燥し、500℃で2時間焼成して触媒を調製した。

【0068】触媒の断面をSEM分析及び電子プローブマイクロアナライザーにより成分分析した結果、酸化チタン粒子表面にWO<sub>3</sub>の多孔質層が確認された。CFC12の分解率と反応時間との関係を図10に示す。ここでも造粒によって得られた酸化チタン粒子は触媒原料として適していることが確認された。

【0069】【実験10】この実験では、実験9において、酸化チタン粒子にパラタンゲステン酸アンモニウムを溶かした過酸化水素水を含浸していたのを、酸化チタン乾燥粉末とパラタンゲステン酸アンモニウムを過酸化水素を添加しながら混合する方法に変えた場合の触媒活性を調べた。過酸化水素を用いることでタンゲステンをさらに高分散させることができる。

【0070】この触媒によるCFC12の分解率を図11に示す。

【0071】【実験11】この実験では、実験1のときと含浸方法を変えて触媒活性を調べた。

【0072】パラタンゲステン酸アンモニウム82.2gを溶かした過酸化水素水中に酸化チタン粒子100gを浸し、その後、120℃で2時間乾燥し、500℃で2時間焼成して触媒を調製した。この触媒によるCFC12の分解率は、反応開始50h後の値で99.9%であった。

【0073】【実験12】この実験では、タンゲステン原料を変えた場合について触媒活性を調べた。

【0074】触媒は、実験1で用いた酸化チタン100gに対して、リンタンゲステン酸75.6gを溶かした過酸化水素水を含浸し、120℃で2時間乾燥し、500℃で2時間焼成することにより調製した。CFC12の分解率は、反応開始50h後の値で99.9%であった。

【0075】【実験13】この実験は、触媒に硫黄を含有した場合について触媒活性を調べた。

【0076】実験1で用いた酸化チタン100gに対し、パラタンゲステン酸アンモニウム82.2gを溶かした過酸化水素水を含浸し、120℃で2時間乾燥した。その後、0.1%硫酸75gを含浸し、再び120℃で2時間乾燥し、500℃で2時間焼成した触媒を調製した。CFC12の分解率は、反応開始50h後の値で99.9%であった。

【0077】(実施例3)この実施例では、本発明の有機ハロゲン化合物分解処理方法を実施すための処理装置について、図12を用いて説明する。

【0078】廃冷蔵庫や廃自動車から回収された有機ハロゲン化合物ガス(ここではCFC12とする)1は、FIDガスクロマトグラフ等の分析計3により濃度を測定し、空気2でフロン濃度3vol%程度に希釈する。希釈

されたフロンガスに、フロンモル数の5倍量の水蒸気4を添加した後、本発明の触媒を充填した触媒層5を備えた反応管20へ導入する。このときの空間速度は5,000~100,000/時である(空間速度=ガス流量(m<sup>3</sup>/h)/触媒量(m<sup>3</sup>))。触媒層5は外側から電気炉6で加熱する。なお、触媒の温度を上げる方法は、プロパンガス等を燃焼させた高温のガスを反応管に流す方法でもよい。有機ハロゲン化合物の分解生成ガスは、スプレー nozzle 7から噴霧される水酸化ナトリウム水溶液と接触しながらアルカリ吸収槽8へバーピングされる。アルカリ吸収槽8を通過したガスは活性炭等を充填した吸着槽9を通過した後、大気に放出される。なお、スプレー nozzle 7から噴霧する液は、単なる水でも良いし、炭酸カルシウム等のスラリー液でも良い。アルカリ吸収槽8中の廃液となったアルカリ水溶液10は定期的に取り出して、新しいアルカリ水溶液11と入れ替える。スプレー nozzle 7から噴霧されるアルカリ液は、アルカリ吸収槽8内の溶液をポンプ12により循環させて用いる。

【0079】(実施例4) 本実施例は、有機ハロゲン化合物が室温で液体である場合の処理装置について、図13を用いて説明する。

【0080】この処理装置は、実施例3の有機ハロゲン化合物分解装置に、更に予熱器14を設けている。有機ハロゲン化合物がCFC113液13のように室温で液体の場合には、予熱器14で気化させる。そして、FIDガスクロマトグラフ等の分析計3により濃度を測定し、空気2でフロン濃度3vol%程度に希釈する。以後は、実施例3で述べたのと同様にして処理する。

【0081】

【発明の効果】本発明によれば、クロロフルオロカーボン類(CFC類)、トリクロロエチレン、臭化メチル、ハロン等のように、フッ素、塩素、臭素のいずれのハロ

ゲンを含む有機化合物であっても、高効率で分解し、かつ触媒の活性を長期間維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機ハロゲン化合物の分解率と反応時間との関係を示すグラフ。

【図2】有機ハロゲン化合物の分解率と反応時間との関係を示すグラフ。

【図3】有機ハロゲン化合物の分解率とタンゲステン含有量との関係を示すグラフ。

【図4】有機ハロゲン化合物の分解率とWO<sub>3</sub>多孔質層厚さとの関係を示すグラフ。

【図5】有機ハロゲン化合物の分解率と反応時間との関係を示すグラフ。

【図6】CFC12の分解率とCFC12の濃度との関係を示すグラフ。

【図7】有機ハロゲン化合物の分解率と反応時間との関係を示すグラフ。

【図8】有機ハロゲン化合物の分解率と反応時間との関係を示すグラフ。

【図9】有機ハロゲン化合物の分解率と反応時間との関係を示すグラフ。

【図10】有機ハロゲン化合物の分解率と反応時間との関係を示すグラフ。

【図11】有機ハロゲン化合物の分解率と反応時間との関係を示すグラフ。

【図12】本発明の方法を実施する有機ハロゲン化合物分解装置の概略構成図。

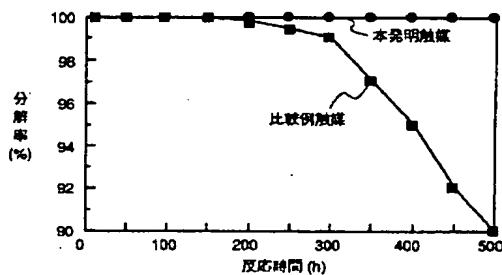
【図13】有機ハロゲン化合物分解装置の他の実施例を示す概略構成図。

【符号の説明】

1…CFC12ガス、2…空気、4…水蒸気、5…触媒層、6…電気炉、7…スプレー nozzle、8…アルカリ吸収槽、9…吸着槽、14…予熱器、20…反応管。

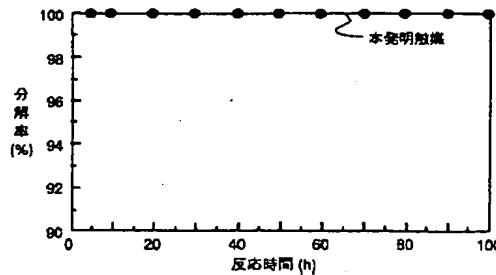
【図1】

図 1



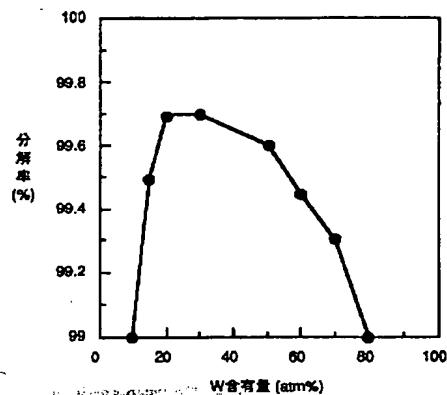
【図2】

図 2



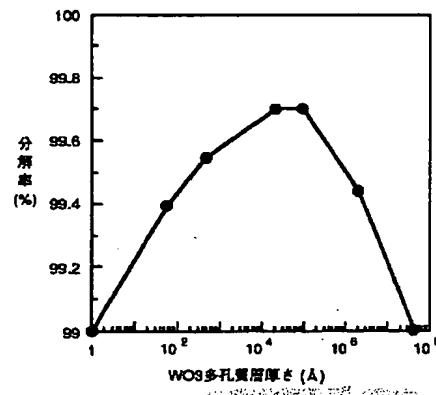
【図3】

図 3



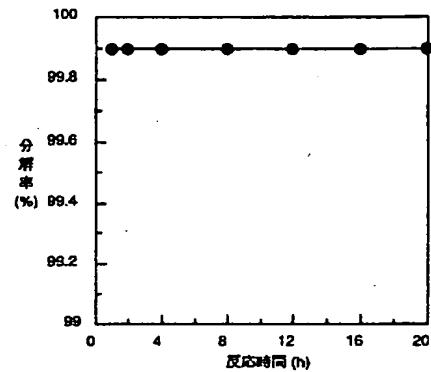
【図4】

図 4



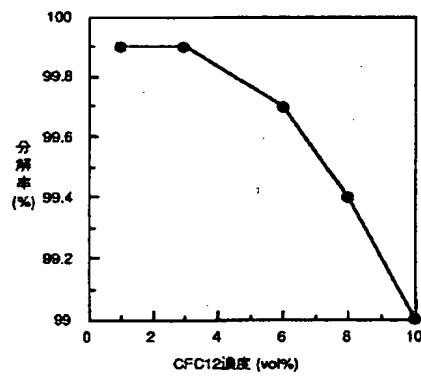
【図5】

図 5



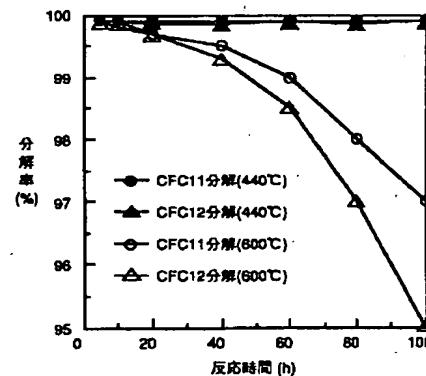
【図6】

図 6



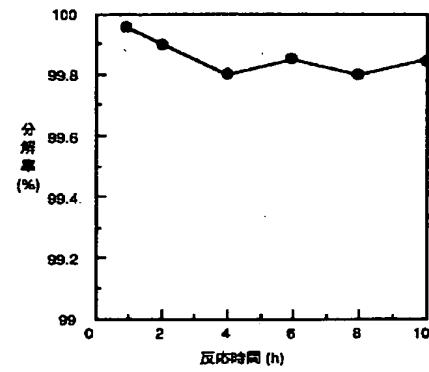
【図7】

図 7



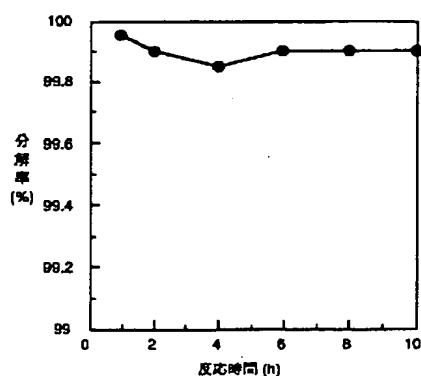
【図8】

図 8



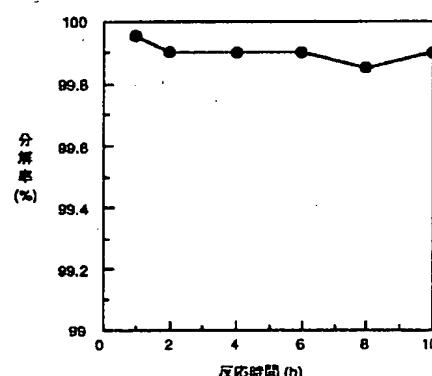
【図9】

図 9



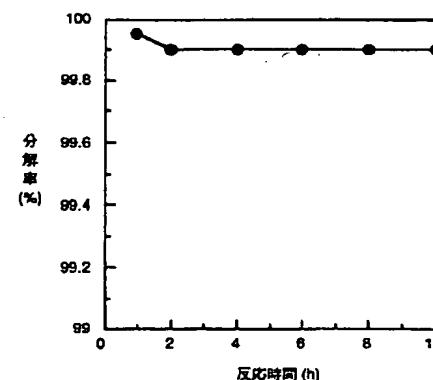
【図10】

図 10



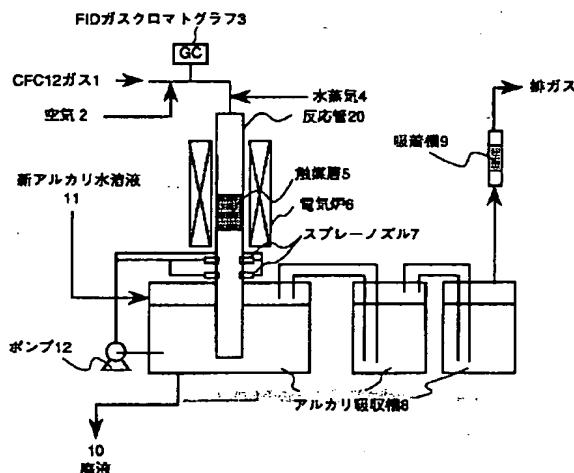
【図11】

図 11



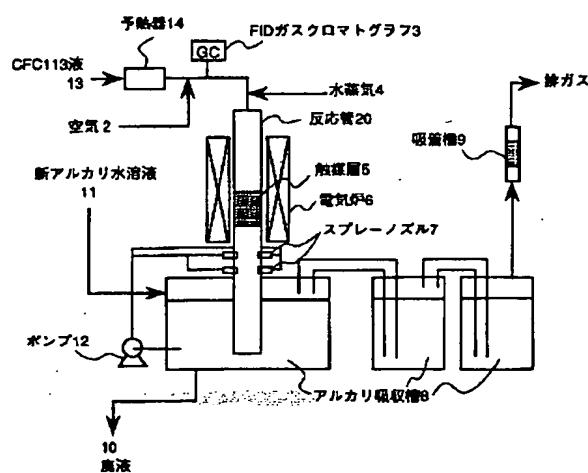
[図12]

12



[図 1 3]

13



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I  
B01D 53/34

技術表示箇所

(72) 発明者 荒戸 利昭

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 小豆畠 茂

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 山下 寿生

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者

茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the method of it being efficient and carrying out decomposition processing of chlorofluorocarbon (CFCs, for example, chlorofluorocarbon), a trichloroethylene, a methyl bromide, and the organic compound halogenated like furlong by work of a catalyst. this invention relates to the catalyst used in decomposition processing of an organic halogenated compound, its manufacture method, and a decomposition processor again.

[0002]

[Description of the Prior Art] Chlorofluorocarbon, the trichloroethylene, the methyl bromide, and the organic halogenated compound that contains halogens, such as a fluorine, chlorine, or a bromine, like furlong are widely used as a foaming agent, a refrigerant, a fire extinguisher, a fumigant, etc. However, destruction of an ozone layer is caused and, as for these organic halogenated compounds, generation of a carcinogen etc. has serious influence to environment.

[0003] Since it is such, organic halogenated compounds are collected and the method of carrying out decomposition processing is examined. The method using a catalyst as a decomposition art of an organic halogenated compound, the method of burning at an elevated temperature like 800-900 degrees C, the method using plasma, etc. are learned. Carrying out a deer, in order to use a lot of fuel and power, the method by combustion and plasma has low energy efficiency, and has the problem that a furnace wall is damaged with the corrosive halogen to generate. Since it especially becomes the elevated temperature of 6000 degrees C or more by the plasma method, the loss of energy is large. On the other hand, since the method using a catalyst can be processed by low energy, it is a method which was excellent when the activity of a catalyst was high.

[0004] As a method using a catalyst, the method using the catalyst which contains a titania in JP,6-59388,B is shown. The catalyst containing the catalyst and titania containing a titania and a tungstic oxide, and a vanadium oxide etc. is indicated here. However, it has restricted to the gas stream containing the organic halogenated compound of the carbon atomic number 1 without any carbon-hydrogen bond, and the organic halogenated compounds contacted for these catalysts are ppm also at an example. CCl<sub>4</sub> of order Only the example in the case of processing is shown. It has specified a titania and the catalyst containing a tungstic oxide using a tungstic oxide as a metal, and containing by the concentration of about 0.1 - 20% of the weight of TiO<sub>2</sub> (Ti [ If it converts into an atomic ratio ] 92-mol% the above 99.96-mol% the following and W eight-mol% following 0.04-mol% above).

[0005] The fluorine of the influence as catalyst poison of an organic halogenated compound is larger than chlorine. Therefore, it has high activity also to the organic halogenated compound containing not only chlorine but a fluorine, a bromine, etc., and to find out the catalyst which moreover has the durability of activity is desired.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention has high activity also to the organic compound of not only the organic compound of chlorine but a fluorine, or a bromine, and is to offer the method of carrying out decomposition processing of the organic halogenated compound according to a catalyst with the durability of activity.

[0007] Moreover, the processor used in order to carry out the manufacture method of this catalyst and decomposition processing of an organic halogenated compound is also offered.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The catalyst of this invention contains a titania and a tungstic oxide, and Ti is [ the atomic ratio of Ti and W ] 20-mol%. It is 95-mol% above. The following and W are 80-mol%. Following five-mol% It is above and is characterized by wearing the front face of a titania by the porous layer of a tungstic oxide at least.

[0009] Titanium and a tungsten can be contained with the gestalt of the mixture of an oxide, or a multiple oxide. A tungstic oxide is mainly WO<sub>3</sub>. It is contained with a gestalt.

[0010] In order to show high activity also to any of the organic compound containing halogens, such as chlorine, a fluorine, and a bromine, the content ratio of titanium and a tungsten is important for this invention, and it is based on having found out that there was wrap need about a titania by the porous layer of a tungstic oxide.

[0011] The catalyst which consists of a titania shown in JP,6-59388,B and a tungstic oxide does not show high activity to the organic halogenated compound which does not possess the porous layer of a tungstic oxide on the surface of a titania, therefore contains fluorines other than chlorine, a bromine, etc.

[0012] For the catalyst of this invention, the porous layer of a tungstic oxide is TiO<sub>2</sub>. You may exist only on the surface of a particle, and it is TiO<sub>2</sub>. You may exist in both the front face of a particle, and the interior. Existing in both rather is desirable. As for the thickness of the porous layer which consists of a tungstic oxide, it is desirable that it is [ 1A or more ] 5mm or less. It is TiO<sub>2</sub> when the thickness of a tungstic-oxide porous layer is too thin. It becomes that poisoning is easy to be carried out with a halogen, and the activity of a catalyst will become low if too thick.

[0013] The catalyst of this invention can contain at least one chosen from sulfur, phosphorus, molybdenum, and vanadium. Thereby, the endurance of a catalyst increases further. You should make the content of these elements the 0.001-30-mol range of % to the titanium atom by the total quantity. In addition, a sulfate is contained for sulfur and a phosphoric acid salt, molybdenum, and vanadium are contained for phosphorus as an oxide.

[0014] For the atomic ratio of Ti and W, Ti is 40-mol% when an organic halogenated compound is the molecule of a carbon number 1. It is 90-mol% above. The following and W are 60-mol%. Following ten-mol% It is desirable that it is above. Since the number of the halogens contained in a molecule increases when an organic halogenated compound is the molecule of a carbon number 2, Ti is the atomic ratio of Ti and W 20-mol% It is 85-mol% above. The following and W are 80-mol%. Following 15-mol% As the above, it is TiO<sub>2</sub>. It is a wrap WO<sub>3</sub> about the front face of a particle. It is desirable to thicken thickness of the becoming porosity.

[0015] The catalyst of this invention can be used fabricating it a grain, the shape of a pellet, in the shape of a honeycomb, etc. As a fabricating method, an extrusion-molding method, the tableting fabricating method, a rolling granulation method, etc. are applicable. In this case, the intensity of a catalyst can be raised or binders, such as alumina cement, calcium sodium cement, other ceramics, or an organic substance component, can be mixed the making specific surface area increase purpose.

[0016] The catalyst of this invention can be supported and used for granular support, such as an alumina and a silica, by methods, such as sinking in. Moreover, what supported the catalyst of this invention can also be used for granular support, such as the catalyst or alumina of this invention, and a silica, to the honeycomb or board made from a ceramic metallurgy group, coating it.

[0017] The organic halogenated compound decomposition art of this invention is in making the catalyst which described above the gas stream containing an organic halogenated compound at the temperature of 200-500 degrees C under the existence of a steam contact. Thereby, an organic halogenated compound is disassembled into a carbon dioxide, a hydrogen halide or a carbon monoxide, a carbon dioxide, and a hydrogen halide. It is decomposed into a carbon monoxide, a carbon dioxide, and a hydrogen halide when an organic halogenated compound is CFC113. Moreover, it is decomposed into a carbon dioxide and a hydrogen halide when organic halogenated compounds are CFC11 and CFC12. According to the art of this invention, there is little degradation of the catalyst by the halogen contained in the decomposition product of an organic halogenated compound, and a catalyst comes to maintain activity high for a long time.

[0018] If it hits contacting the gas stream containing an organic halogenated compound for a catalyst, the content of the organic halogenated compound in a gas stream is 30vol(s)%. It is desirable to make it not exceed. If the concentration of the organic halogenated compound in a gas stream is high, the cracking severity of an organic halogenated compound will become low, and a possibility that an organic halogenated compound may be discharged as it is, without being decomposed will come out. The amount of minimums of the organic halogenated compound in a gas stream is 1000 ppm. It is desirable that it is not less. An organic halogenated compound is 1000 ppm. Although energy required for disassembly of an organic halogenated compound is small in their being the following low concentration, an energy loss arises.

[0019] When processing the organic halogenated compound of a carbon number 1, especially the concentration of an organic halogenated compound has the desirable range of 0.1 - 30vol%, and when processing the organic halogenated compound of a carbon number 2, especially the concentration of an organic halogenated compound has the desirable range of 0.1 - 10vol%. It will be desirable to add air etc. if organic halogenated compounds are collected in order to prepare the concentration of an organic halogenated compound.

[0020] The amount of a steam is an effective dose which disassembly of an organic halogenated compound takes. For example, when disassembling the organic halogenated compound of a carbon number 2, it is desirable to make the steam of 3 times or more exist in a gas stream with the number of mols to an organic halogenated compound.

[0021] As the manufacture method of the catalyst by this invention, it is a solution containing W TiO<sub>2</sub> A grain is infiltrated, and it calcinates and is WO<sub>3</sub> about W. The sinking-in method to convert or TiO<sub>2</sub> The method of applying the solution which contains W in a grain, or the method by vacuum evaporationo is applicable.

[0022] TiO<sub>2</sub> with a piece piece fine when based on the sinking-in method W ion carries out the coat of the particle, and homogeneity is excellent. TiO<sub>2</sub> with a piece piece fine when there are many amounts of a tungstic oxide TiO<sub>2</sub> which was able to do the particle by making it gather W ion is covered by the front face of a granulation particle.

[0023] When preparing a catalyst by the sinking-in method, Ti is the atomic ratio of Ti and W 20-mol% It is 90-mol% above. The following and W are 80-mol%. Following ten-mol% You should carry out above. The atomic percent of W [ as opposed to / when based on the sinking-in method / Ti ] is ten-mol%. It is TiO<sub>2</sub> if it does not exceed. The front face of a particle is WO<sub>3</sub>. It is not covered by the porous layer. TiO<sub>2</sub> The front face of a particle is WO<sub>3</sub>. It is TiO<sub>2</sub> if not covered by the porous layer. Poisoning by the halogen arises from a part for the surface outcrop of a particle, for example, it is TiO<sub>2</sub>. It is TiOF<sub>2</sub> to the outcrop of a particle. It generates and the activity of a catalyst comes to fall gradually.

[0024] It is TiO<sub>2</sub>, even if the atomic ratio of W is the small quantity which is about 5mol%, when preparing a catalyst by the vacuum deposition or the applying method. It is WO<sub>3</sub> to the front face of a particle. A porous layer can be made to form.

[0025] TiO<sub>2</sub> obtained by the granulation in the catalyst manufacture method of this invention It is desirable to prepare catalyst using a particle. Since the particle obtained by the granulation carries out compression molding with a press etc., is crushed again and sorted out to a desired particle size by \*\*\*\* once it breaks the particle of a raw material, its size of the hole inside a granulation particle is almost uniform, and regulation of the amount of hole is also easy for it. As the granulation method, a rolling granulation method is the most desirable.

[0026] As a titanium raw material for preparing the catalyst of this invention, various kinds of compounds which generate titanium oxide by heating other than titanium oxide can be used.

[0027] The method of adding water, aqueous ammonia, or an alkali solution to titanium raw materials, such as a titanic acid, sulfuric-acid titanium, a titanium chloride, and an organic titanium compound, generating precipitation of a hydroxide, calcinating finally and making a titania generate is also one of the effective methods.

[0028] As a tungsten raw material, a tungstic oxide, a tungstic acid, Para tungstic-acid ammonium, etc. can be used. Like tungstophosphoric-acid ammonium, the raw material containing both Lynn and tungsten can also be used. As for the catalyst of this invention, it is desirable to include the component which cannot deteriorate easily, so that the active spot in a catalyst is acid, therefore strengthens catalyst acidity, such as S and P, in a catalyst. S is made to exist in the form of oxide ions, such as a sulfate ion.

[0029] TiO<sub>2</sub> from -- even if it is the becoming catalyst, it has high activity to disassembly of an organic halogenated compound at the beginning However, it is TiOF<sub>2</sub> when an organic halogenated compound is an organic compound of a fluorine. It generates, and is desorbed from a catalyst, the active spot decreases, and activity falls gradually. On the other hand, a tungstic oxide hardly reacts with a fluorine. Therefore, TiO<sub>2</sub> By wearing a front face by the porous layer which consists of a tungstic oxide, it is TiO<sub>2</sub>. Poisoning by the fluorine can be prevented. Moreover, TiO<sub>2</sub> and a tungstic oxide WO<sub>3</sub> The new active spot of the strong acid nature which cannot deteriorate easily due to a fluorine in an interface is discovered.

[0030] Tungstic oxide WO<sub>3</sub> TiO<sub>2</sub> When compared, specific surface area is small, and it is not effective to prepare a catalyst only by the tungstic oxide.

[0031] The organic halogenated compound made into the object of processing of this invention is a compound of a fluorine, chlorine, and a bromine which contains a kind at least in an organic compound, for example, are various kinds of chlorofluorocarbon (chlorofluorocarbon), a trichloroethylene, a methyl bromide, etc.

[0032] It is as follows, when chlorofluorocarbon 113 and a methyl bromide are taken for an example and the typical reaction formula of the organic halogenated compound decomposition art of this invention is shown.

[0033] C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>+3H<sub>2</sub>O->CO+CO<sub>2</sub>+3HCl+3HFCH<sub>3</sub>Br+3/2O<sub>2</sub>->CO+HBr+H<sub>2</sub>O -- when carrying out the decomposition reaction of the organic halogenated compound of a carbon number 2 so that clearly also from these reaction formulae, it is necessary to make the steam of 3 times or more exist with the number of mols to an organic halogenated compound in the gas to process

[0034] It is desirable that it is the range of 200-500 degrees C, the temperature, i.e., the reaction temperature, which contacts the gas stream containing an organic halogenated compound for a catalyst. For this reason, it is desirable to

heat the reactor into which the gas stream containing an organic halogenated compound was heated, or the catalyst was put. If reaction temperature exceeds 500 degrees C, the reaction of a catalyst and a fluorine will come to advance and the activity of a catalyst will fall gradually. Especially the reaction temperature in the case of processing the organic halogenated compound of a carbon number 1 has desirable 250-450 degrees C. Moreover, especially the reaction temperature in the case of processing the organic halogenated compound of a carbon number 2 has desirable 300-500 degrees C.

[0035] The time which contacts the gas stream containing an organic halogenated compound for a catalyst may be very short, and if it is also for about 1 second, an organic halogenated compound can fully be disassembled. Therefore, the space velocity per time can be changed in the latus range of the time of 500 - 100,000/. Especially the space velocity in the case of processing the organic halogenated compound of a carbon number 1 has the desirable time of 1,000 - 50,000/, and especially the space velocity in the case of processing the organic halogenated compound of a carbon number 2 has the desirable time of 500 - 10,000/.

[0036] Although the reactor used in order to enforce the art of this invention is easy to be a usual fixed-bed, moving-bed, or fluid bed type thing, since corrosive gas, such as HF and HCl, occurs as decomposition generation gas, it should constitute the reactor from material which is hard to damage by these corrosive gas.

[0037] The processor used in order to enforce the art of this invention Besides the above-mentioned reactor In order to contact the gas stream and catalyst containing a means to supply air to the means, for example, the gas stream, which prepares the concentration of the organic halogenated compound in a gas stream, and an organic halogenated compound, with the reaction temperature of 200-500 degrees C Although an organic halogenated compound is disassembled to the means and the aforementioned gas stream which heat at least one side The alkali-cleaning tub which washes a means to supply the moisture of an effective dose, and the gas stream which passed the catalyst bed with an alkaline-water solution, and neutralizes the part and halogen hydrogen of the carbon dioxide which is the decomposition product of an organic halogenated compound is provided. It is still more desirable to prepare a means to adsorb the carbon monoxide which is the decomposition product of an organic halogenated compound in the latter part of an alkali-cleaning tub.

[0038] When an organic halogenated compound is liquefied at a room temperature, it gasifies beforehand and introduces to a catalyst bed. Moreover, an electric furnace is sufficient as the method of heating a catalyst, and it may mix organic halogenated compound gas and a steam to combustion gas, such as a propane, lamp oil, and town gas, and may introduce them into it to a catalyst bed. As the quality of the material of the reactor filled up with a catalyst, corrosion resisting materials, such as an Inconel and a Hastelloy, are desirable. As for efficiency, what carries out the spray of the alkali solution and washes it as structure of an alkali-cleaning tub is high, and since lock out of piping by crystal deposit etc. cannot take place easily, it is desirable. The method of washing decomposition generation gas using the method or packed column which carries out bubbling in an alkali solution may be used.

[0039] The decomposition processor of this invention may be loaded into a truck etc., and may be carried. The places to carry are recovery places discarded, for example, such as a refrigerator and an automobile, and are storage areas of a bomb which packed the organic halogenated compound.

[0040] since there is almost no degradation of a catalyst in the art of this invention -- exchange operation of a catalyst - needlessness -- or it almost becomes needlessness

[0041]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, although the example of this invention is explained, this invention is not limited only to these examples.

[0042] (Example 1) this example explains the catalytic activity at the time of changing the ratio of Ti and W or changing the kind of processing-object gas about the catalyst prepared by the sinking-in method.

[0043] [Experiment 1] Decomposition processing of the organic halogenated compound which consists of CFC12 using the catalyst by this invention whose atomic ratio of Ti and W is 8:2 (mol%), and the example catalyst of comparison whose atomic ratio of Ti and W is 9.5:0.5 (mol%) was performed, and catalytic activity was compared.

[0044] The catalyst of this invention grinds and sifts out granular titanium oxide (the product made from the Sakai chemistry, CS-224) with a diameter of 2-3mm, and is 0.5-1mm. After making it particle size, it dries at 120 degrees C for 2 hours, and it is Para tungstic-acid ammonium 82.2g to after that and 100g of this titanium oxide. It prepared by sinking in, drying at 120 degrees C again for 2 hours, and calcinating the melted hydrogen peroxide solution at 500 degrees C for 2 hours.

[0045] In order to analyze a catalyst cross section, the catalyst was fixed in the resin which makes an epoxy resin a principal component. When the cross section of a catalyst was observed with the scanning electron microscope (SEM; Scanning Electron Microscopy), it was checked that a white layer exists in the interface of a catalyst particle and a

resin, and it was checked by the electron probe microanalyzer that this white layer is W component. white layer thickness -- about 105A it was . this catalyst -- the result of analysis -- the atomic ratio of Ti and W -- 8:2 (mol%) -- it is -- S component -- Ti atom -- receiving -- 6.9-mol% -- it contained It checked that S component was contained with the gestalt of a sulfate.

[0046] The manufacture method of the example catalyst of comparison is Para tungstic-acid ammonium 17.3g to 100g of titanium oxide. Except for the point which sank in the melted hydrogen peroxide solution, it is completely the same as the manufacture method of this invention catalyst. the example catalyst of comparison -- the atomic ratio of Ti and W -- 9.5:0.5 (mol%) -- it is -- S component -- Ti atom -- receiving -- 6.9-mol% -- it contained S component was a sulfate. The white layer was not checked when the cross section of this example catalyst of comparison was observed with the scanning electron microscope. Since there are few amounts of a tungstic oxide, a tungstic oxide exists only in the interior of a titania particle, and a tungstic oxide does not appear on the surface of a titania.

[0047] The decomposition processing experiment of organic halogenated compound CFC12 was conducted as follows. To the coil, the catalyst bed has been first arranged in the center of a coil using the coil with a bore of 16mm made from an Inconel, and the pyrometer tube with an outer diameter of 3mm made from an Inconel was prepared in the interior of a coil. And the degree of catalyst temperature was measured with the thermocouple during decomposition processing. The coil was heated with the electric furnace. Adjustment of a water vapor content was performed by supplying the pure water of the specified quantity to the coil upper part, and evaporating it with a pump.

[0048] The composition of processing-object gas is as follows.

[0049]

CFC12 3vol% steam 15vol% oxygen 10-20vol% nitrogen The processing-object gas of the remainder above-mentioned composition was supplied to the coil, bubbling of the decomposition generation gas which passed the catalyst bed was carried out in the alkaline-water solution, and CFC12 concentration in the gas which passed the alkaline-water solution was analyzed by the FID (abbreviated name of Flame Ionization Detector) gas chromatograph. Space velocity of gas was considered as the time of 3,000/, and catalyst bed temperature in a coil was made into 440 degrees C. It asked for the cracking severity of an organic halogenated compound by the following formula.

[0050]

[Equation 1]

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口の有機ハロゲン化合物}}{\text{供給した有機ハロゲン化合物}} \times 100\%$$

[0051] Change of the activity when performing the continuous corrosion test of 500 hours to drawing 1 about this invention catalyst and the example catalyst of comparison is shown. The horizontal axis of drawing 1 was made into reaction time, and the vertical axis was made into the cracking severity of an organic halogenated compound. Although as for the catalyst of this invention, the fall of activity was not seen between the continuous corrosion tests of 500 hours, as for the example catalyst of comparison, the fall of activity was seen from 200 hour or subsequent ones. At the coil which has arranged the example catalyst of comparison, it is TiOF2 to the decomposition generation gas outlet of the coil lower part. The deposit was seen.

[0052] [Experiment 2] In this experiment, about this invention catalyst prepared in the experiment 1, processing-object gas was changed into CFC113 of a carbon number 2, and catalytic activity was investigated. A result is shown in drawing 2 . The test condition is completely the same as that of the case of experiment 1. However, it considered as the continuous corrosion test of 100 hours. The catalyst of this invention showed high activity also to decomposition processing of CFC113.

[0053] [Experiment 3] In this experiment, the atomic ratio of Ti and W was changed and the catalytic activity in decomposition processing of CFC12 was investigated. The manufacture method of a catalyst is completely the same as the case of experiment 1. The concentration of CFC12 is 6vol(s)%. Compared with the time of experiment 1, it was made high. Other test conditions were made the same as the time of an example 1.

[0054] Drawing 3 shows the relation between the content ratio of Ti and W, and the cracking severity of CFC12. Cracking severity is a value 2 hours after a reaction start. W content is 10-80-mol%. Each this invention catalyst in the range shows 99% or more of high cracking severity. The CFC cracking severity authorized as a CFC art is called 99%, and the catalyst of this invention is filling the condition with the United Nations Environment Program (UNEP).

[0055] It is WO3 by changing the content ratio of W. The thickness of the becoming porous layer also changes. Then, it is WO3 to drawing 4 . The relation between the thickness of a porous layer and the cracking severity of an organic halogenated compound was shown. Cracking severity is a value 2 hours after a reaction start as well as drawing 3 .

[0056] [Experiment 4] In this experiment, about this invention catalyst prepared in the experiment 1, processing-object

gas was changed into CFC11, and catalytic activity was investigated. composition of processing-object gas -- CFC11 concentration -- 3vol(s)% it is . The test condition was made into the continuous corrosion test of 20 hours, and also it is completely the same as that of the case of experiment 1.

[0057] A result is shown in drawing 5 . The cracking severity of CFC11 is 99.9%. It has reached and the fall of catalytic activity was not seen at all.

[0058] [Experiment 5] In this experiment, it experimented by changing the concentration of processing-object gas about this invention catalyst prepared in the experiment 1. It is the same as the case of experiment 1, and the component of processing-object gas is the concentration of CFC12 1 - 10vol% It changed in the range.

[0059] The relation between the concentration of CFC12 and cracking severity is shown in drawing 6 . Cracking severity is a value 1 hour after a reaction start. The cracking severity of CFC12 is in the inclination to fall as the concentration of CFC12 in a raw gas becomes high. For space velocity, at the conditions at the time of 3,000/, the concentration of CFC12 is [ the catalyst of this invention ] 10vol(s)%. In the range which does not exceed, 99% or more of high cracking severity is shown.

[0060] [Experiment 6] In this experiment, about this invention catalyst prepared in the experiment 1, reaction temperature was changed into two kinds, 440 degrees C and 600 degrees C, and catalytic activity was investigated. In addition, the experiment was conducted about two kinds, CFC11 and CFC12, respectively. Each of concentration of CFC11 and CFC12 is 3vol(s)%. It carried out. Other test conditions are the same as that of the case of experiment 1. A result is shown in drawing 7 . Cracking severity is a value 1 hour after a reaction start. Although the fall of catalytic activity was not seen among the continuous corrosion test of 100 hours when reaction temperature was 440 degrees C, when reaction temperature was 600 degrees C, the fall of catalytic activity was seen with progress of reaction time.

[0061] (Example 2) At this example, it is TiO2. The catalytic activity when changing a raw material or a tungsten raw material, and changing the manufacture method of a catalyst was investigated. Decomposition processing followed CFC12.

[0062] Composition of the experiment method and processing-object gas is the same as the time of experiment 1. However, the experiment was conducted consecutive processing of 10 hours.

[0063] [Experiment 7] By this experiment, it is TiO2. The catalytic activity when changing a grain was investigated. Specifically, it is the diameter of 0.5-1mm. Commercial granular titanium oxide (the product made from the Sakai chemistry, CS-300) is dried at 120 degrees C for 2 hours, and it is Para tungstic-acid ammonium 82.2g to 100g of this titanium oxide. The melted hydrogen peroxide solution was sunk in. After sinking in, it dried at 120 degrees C again for 2 hours, it calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and the catalyst was prepared. The cracking severity of CFC12 by this catalyst is shown in drawing 8 . Although it is [ cracking severity ] higher to arrange particle size small like [ at the time of experiment 1 ], there is so big no difference.

[0064] [Experiment 8] TiO2 which comes to corn in this experiment Catalytic activity was investigated about the case where a catalyst is prepared using a grain.

[0065] Granular titanium oxide (the product made from the Sakai chemistry, CS-224) with a diameter of 2-3mm is first used for the titania of a raw material, and it is 0.5mm with an automatic mortar about this. It pulverized below, dried at 120 degrees C for 2 hours, and calcinated at 500 degrees C for 2 hours. Next, it puts into metal mold and they are 500 kgf/cm2. Compression molding was carried out by the pressure. In addition, the pressure of compression molding is 250 - 3000 kgf/cm2. It is desirable. This cast is ground and sifted out and it is 0.5-1mm. The titanium oxide of particle size was corned. Obtained TiO2 It is Para tungstic-acid ammonium 82.2g to 100g of grains. The melted hydrogen peroxide solution was sunk in. After sinking in, it dried at 120 degrees C again for 2 hours, and calcinated at 500 degrees C for 2 hours. It is TiO2 as a result of carrying out component analysis of the cross section of this catalyst by SEM analysis and the electron probe microanalyzer. It is WO3 to a grained front face. The porous layer was checked.

[0066] The relation between the cracking severity of CFC12 and reaction time is shown in drawing 9 . What used for the catalyst raw material the titania particle obtained by the granulation has comparatively little dispersion in the cracking severity accompanying progress of reaction time, and is suitable as a catalyst raw material.

[0067] [Experiment 9] TiO2 from which this experiment was also obtained by the granulation The catalytic activity at the time of preparing a catalyst using a grain was investigated. Experiment 8 differs from the granulation method. Specifically, granular titanium oxide (the product made from the Sakai chemistry, CS-224) with a diameter of 2-3mm was pulverized with the automatic mortar, and it dried at 120 degrees C for 2 hours. 100g of this dryness titanium oxide powder, and Para tungstic-acid ammonium 41.1g It fully mixed using the \*\*\*\* paddle machine, adding distilled water. The obtained slurry was calcinated at 500 degrees C after 2-hour dryness by 150 degrees C for 2 hours. The obtained powder is put into metal mold and it is 500 kgf/cm2. Compression molding was carried out by the pressure. A cast is ground and sifted out and it is 0.5-1mm. It corned to the titanium oxide of particle size. The hydrogen peroxide solution

which melted Para tungstic-acid ammonium 41.1g was sunk in to 100g of obtained titanium oxide particles. After sinking in, it dried at 120 degrees C again for 2 hours, it calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and the catalyst was prepared.

[0068] As a result of carrying out component analysis of the cross section of a catalyst by SEM analysis and the electron probe microanalyzer, it is WO<sub>3</sub> to a titanium oxide particle front face. The porous layer was checked. The relation between the cracking severity of CFC12 and reaction time is shown in drawing 10. It was checked that the titanium oxide particle obtained by the granulation also here is suitable as a catalyst raw material.

[0069] [Experiment 10] In this experiment, the catalytic activity at the time of changing having sunk in the hydrogen peroxide solution which melted Para tungstic-acid ammonium to the titanium oxide particle into the method of mixing titanium oxide dryness powder and Para tungstic-acid ammonium, while adding a hydrogen peroxide was investigated in the experiment 9. A tungsten can be further high-distributed by using a hydrogen peroxide.

[0070] The cracking severity of CFC12 by this catalyst is shown in drawing 11.

[0071] [Experiment 11] In this experiment, the time of experiment 1 and the sinking-in method were changed, and catalytic activity was investigated.

[0072] Para tungstic-acid ammonium 82.2g 100g of titanium oxide particles was dipped into the melted hydrogen peroxide solution, after that, it dried at 120 degrees C for 2 hours, it calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and the catalyst was prepared. the cracking severity of CFC12 by this catalyst -- the value after 50h of reaction starts -- 99.9% it was .

[0073] [Experiment 12] In this experiment, catalytic activity was investigated about the case where a tungsten raw material is changed.

[0074] A catalyst is 75.6g of tungstophosphoric acids to 100g of titanium oxide used in the experiment 1. It prepared by sinking in, drying at 120 degrees C for 2 hours, and calcinating the melted hydrogen peroxide solution at 500 degrees C for 2 hours. the cracking severity of CFC12 -- the value after 50h of reaction starts -- 99.9% it was .

[0075] [Experiment 13] This experiment investigated catalytic activity about the case where sulfur is contained for a catalyst.

[0076] It is Para tungstic-acid ammonium 82.2g to 100g of titanium oxide used in the experiment 1. It sank in and the melted hydrogen peroxide solution was dried at 120 degrees C for 2 hours. Then, 0.1% The catalyst which sank in, dried at 120 degrees C again for 2 hours, and calcinated 75g of sulfuric acids at 500 degrees C for 2 hours was prepared. The cracking severity of CFC12 was 99.9% in the value after 50h of reaction starts.

[0077] (Example 3) This example explains the organic halogenated compound decomposition art of this invention about the processor of a \*\*\*\*\* sake using drawing 12 .

[0078] The organic halogenated compound gas (here, referred to as CFC12) 1 collected from the waste refrigerator or the waste automobile measures concentration with the analyzers 3, such as a FID gas chromatograph, and is chlorofluocarbon concentration 3vol% at air 2. It dilutes to a grade. After adding the steam 4 of the amount of 5 times of the number of chlorofluocarbon mols to the diluted chlorofluocarbon, it introduces into it to the coil 20 equipped with the catalyst bed 5 filled up with the catalyst of this invention. The space velocity at this time is 5,000-100,000-/o'clock (a space-velocity = quantity of gas flow (ml/h) / amount (mlof catalysts)). A catalyst bed 5 is heated with an electric furnace 6 from an outside. In addition, the method of passing to a coil the hot gas which burned the liquefied petroleum gas etc. is sufficient as the method of raising the temperature of a catalyst. Bubbling of the decomposition generation gas of an organic halogenated compound is carried out to the alkali absorption cell 8, contacting the sodium hydroxide solution sprayed from a spray nozzle 7. After the gas which passed the alkali absorption cell 8 passes the adsorption tub 9 filled up with activated carbon etc., it is emitted to the atmosphere. In addition, mere water is sufficient as the liquid sprayed from a spray nozzle 7, and slurry liquid, such as a calcium carbonate, is sufficient as it. The alkaline-water solution 10 used as the waste fluid in the alkali absorption cell 8 is taken out periodically, and is replaced with the new alkaline-water solution 11. The lye sprayed from a spray nozzle circulates the solution in the alkali absorption cell 8 with a pump 12, and it is used for it.

[0079] (Example 4) this example is explained using drawing 13 about a processor in case an organic halogenated compound is a liquid at a room temperature.

[0080] This processor has formed the preheater 14 in the organic halogenated compound cracking unit of an example 3 further. An organic halogenated compound makes it evaporate with a preheater 14 at a room temperature like CFC113 liquid 13 in the case of a liquid. And concentration is measured with the analyzers 3, such as a FID gas chromatograph, and it is chlorofluocarbon concentration 3vol% at air 2. It dilutes to a grade. Henceforth, as the example 3 described, it processes.

[0081]

[Effect of the Invention] According to this invention, like chlorofluorocarbon (CFCs), a trichloroethylene, a methyl bromide, and furlong, even if it is an organic compound containing which halogen of a fluorine, chlorine, and a bromine, it can be efficient, and can decompose and the activity of a catalyst can be maintained for a long period of time.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] It is the method of contacting the gas stream containing an organic halogenated compound for a catalyst under existence of a steam, and disassembling this organic halogenated compound. A titania and a tungstic oxide are included for the aforementioned gas stream. the atomic ratio of Ti and W Ti is 20-mol%. It is 95-mol% above. The following and W are 80-mol%. Following five-mol% It is above. The art of the organic halogenated compound with which the front face of a titania is characterized by making it contact at the catalyst and the temperature of 200-500 degrees C which are covered by the porous layer of a tungstic oxide at least.

[Claim 2] It is an organic halogenated compound 30vol(s)% Art of the organic halogenated compound according to claim 1 characterized by contacting the aforementioned gas stream contained in the range which does not exceed for the aforementioned catalyst under existence of the steam of an effective dose.

[Claim 3] The aforementioned catalyst is the art of the organic halogenated compound according to claim 1 with which thickness of the porous layer which consists of a tungstic oxide is characterized by 1A or more being 5mm or less.

[Claim 4] the aforementioned catalyst -- the atomic ratio of Ti and W -- Ti -- 20-mol% the above -- 90-mol% the following and W -- 80-mol% Following ten-mol% the above -- it is -- TiO<sub>2</sub> the solution which contains W from a particle front face -- this TiO<sub>2</sub> the interior of a particle -- sinking in -- calcinating -- this -- W -- WO<sub>3</sub> Art of the organic halogenated compound according to claim 1 characterized by being the catalyst acquired by the manufacture method to convert.

[Claim 5] It is the catalyst used for carrying out decomposition processing of the gas stream containing an organic halogenated compound under existence of a steam, a titania and a tungstic oxide are included, and, for the atomic ratio of Ti and W, Ti is 20-mol%. It is 95-mol% above. The following and W are 80-mol%. Following five-mol% Organic halogenated compound decomposition catalyst which is above and is characterized by wearing the front face of a titania by the porous layer of a tungstic oxide at least.

[Claim 6] The organic halogenated compound decomposition catalyst according to claim 5 to which thickness of the porous layer which consists of a tungstic oxide is characterized by 1A or more being 5mm or less.

[Claim 7] the atomic ratio of Ti and W -- Ti -- 20-mol% the above -- 90-mol% the following and W -- less than [ 80mol% ] 10mol% the above -- it is -- TiO<sub>2</sub> the solution which contains W from a particle front face -- this TiO<sub>2</sub> the interior of a particle -- sinking in -- calcinating -- this -- W -- WO<sub>3</sub> Organic halogenated compound decomposition catalyst according to claim 5 characterized by being the catalyst acquired by the manufacture method to convert.

[Claim 8] WO<sub>3</sub> TiO<sub>2</sub> Organic halogenated compound decomposition catalyst according to claim 5 characterized by distributing inside grained.

[Claim 9] Above TiO<sub>2</sub> Organic halogenated compound decomposition catalyst according to claim 8 characterized by a grain being obtained by the granulation.

[Claim 10] The organic halogenated compound decomposition catalyst according to claim 5 characterized by including at least one of S, P, Mo, and the V in [ 0.001-30 mol ] % to Ti atom, including a sulfate and P with phosphate and including Mo and V for S with the gestalt of an oxide.

[Claim 11] It is the manufacture method of the catalyst used in decomposition processing of an organic halogenated compound. Ti and W by the atomic ratio Ti is 20-mol%. It is 90-mol% above. The following and W are 80-mol%. Following ten-mol% It contains above. TiO<sub>2</sub> It is this TiO<sub>2</sub> about the solution which contains W component from a particle front face. It sinks into the interior of a particle. calcinating -- this -- W -- WO<sub>3</sub> converting -- preparing -- a titania -- at least -- a front face -- the porous layer of a tungstic oxide -- a wrap -- the manufacture method of the organic halogenated compound decomposition catalyst characterized by making it like

[Claim 12] The manufacture method of the organic halogenated compound decomposition catalyst according to claim

11 characterized by using the solution containing W component as a hydrogen-peroxide solution.

[Claim 13] The processor used in order to enforce the decomposition method by the catalyst of an organic halogenated compound characterized by providing the following. The reactor filled up with the catalyst. A means to add air to the organic halogenated compound content gas stream introduced into the aforementioned reactor. The heating means for contacting the aforementioned gas stream and the aforementioned catalyst at the temperature of 200-500 degrees C. A means to add the moisture of an effective dose to the aforementioned gas stream although the aforementioned organic halogenated compound is disassembled, The alkali-cleaning tub which washes the organic halogenated compound decomposition product generated when the aforementioned gas stream contacted the catalyst with which it filled up in the aforementioned reactor with an alkaline-water solution, and neutralizes the part and halogen hydrogen of a carbon dioxide in this decomposition product is provided. as the aforementioned catalyst A titania and a tungstic oxide are included and, for the atomic ratio of Ti and W, Ti is 20-mol%. It is 95-mol% above. The following and W are less than [ 80mol% ] 5mol%. Catalyst which is above and by which the front face of a titania is being worn at least by the porous layer of a tungstic oxide.

[Claim 14] The organic halogenated compound decomposition processor according to claim 13 characterized by providing a means to adsorb the carbon monoxide in the aforementioned decomposition product which was not neutralized by the latter part of the aforementioned alkali-cleaning tub with alkali cleaning.

---

[Translation done.]